

На правах рукописи

Аникеев Олег Алексеевич

МЕТОД ВТОРИЧНОГО КВАНТОВАНИЯ С  
НЕОРТОГОНАЛЬНЫМ БАЗИСОМ И ЕГО ПРИЛОЖЕНИЕ К  
ТЕОРИИ ЛОКАЛЬНЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ НА ЯДРАХ  
ДИАМАГНИТНЫХ ИОНОВ В КРИСТАЛЛАХ С  
НЕЗАПОЛНЕННЫМИ 3d- и 4f-ОБОЛОЧКАМИ

01.04.02. – теоретическая физика

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

КАЗАНЬ – 2015

Работа выполнена на кафедре квантовой электроники и радиоспектроскопии  
ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

**Официальные оппоненты:**

**Джепаров Фридрих Саламонович**

доктор физико-математических наук,  
профессор, ГНЦ РФ ИТЭФ, г. Москва,  
заведующий лабораторией нейтронной  
физики

**Вальков Валерий Владимирович**

доктор физико-математических наук,  
профессор, ИФ СО РАН, г. Красноярск,  
заведующий лабораторией теоретической  
физики

**Пухов Константин Константинович**

доктор физико-математических наук,  
Институт общей физики им. А.М.  
Прохорова, г. Москва, ведущий научный  
сотрудник

**Ведущая организация:**

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный  
университет», г.Екатеринбург

**Научный консультант:**

**Еремин Михаил Васильевич**

доктор физико-математических наук,  
профессор, Казанский (Приволжский)  
федеральный университет

Защита состоится 21 мая 2015 г. в 14 час. 30 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.081.15 при ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет» по адресу: 420008, г. Казань, ул.Кремлевская, д. 16а, ауд. 110.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке имени Н.И. Лобачевского Казанского (Приволжского) федерального университета (г.Казань, ул.Кремлевская, д. 35). Электронная версия размещена на официальных сайтах ВАК при Министерстве образования и науки РФ ([vak2.ed.gov.ru](http://vak2.ed.gov.ru)) и Казанского (Приволжского) федерального университета [kpfu.ru](http://kpfu.ru).

Автореферат разослан 14 февраля 2015 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

М.В. Еремин

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** При нахождении спектра многочастичных систем практически всегда используют одночастичное приближение, т.е. предполагается, что состояние каждого электрона может быть описано некоторой волновой функцией. В этом случае спектр и состояние системы могут быть найдены как экстремумы функционала среднего значения гамильтониана такой системы. При этом волновую функцию системы естественно представить как некоторую суперпозицию слетеровских детерминантов, составленных из этих искомых одночастичных функций. Как правило, на эти одночастичные функции накладывается условие ортонормированности. В то же время очевидно, что функционалы с условием ортонормированности одночастичных функций и с отсутствием условий ортогональности одночастичных функций являются разными функционалами и в общем случае должны иметь разные экстремумы. В работе В.А. Фока [1] отмечалось, что при учете возбужденных конфигураций следует потребовать только частичную ортогональность орбиталей. В ряде работ, например, [2,3] данный вопрос изучался численным решением уравнений Хартри – Фока для простейших конфигураций при разных условиях относительно ортогональности радиальных орбиталей. Был сделан вывод, что чем больше условий ортогональности, тем результаты хуже. Дальнейшее развитие теории и практическое применение метода самосогласованного поля Хартри – Фока с использованием неортогональных орбиталей задерживается из-за математических трудностей. Это относится как к вычислению матричных элементов операторов на слетеровских детерминантах, построенных с использованием частично неортогональных орбиталей, так и к вычислениям, при решении самих уравнений Хартри – Фока на подобных детерминантах в координатном представлении.

Так как исследуемые системы практически всегда являются системами тождественных частиц, естественно было попытаться развить метод

вторичного квантования также как и в случае ортонормированного одночастичного базиса. В работах [4,5] была предпринята попытка развития метода вторичного квантования с частично неортогональным одночастичным базисом для фермионов. В этих работах «бра»-вектора дуального базиса не являются эрмитово-сопряженными к «кет»-векторам и как следствие одночастичные и двухчастичные операторы не являются эрмитовыми. Антискмутатор операторов рождения и уничтожения орбиталей в отличие от обычного символа Кронекера, получался равным соответствующему интегралу перекрывания. В силу этого возникают трудности с нормировкой многочастичных состояний и т.д. Каких-либо приложений предлагаемого метода вторичного квантования к реальным системам не последовало и вопрос о так называемой «катастрофе неортогональности» остался открытым. Таким образом, проблема нахождения точного вида эрмитовых операторов в представлении вторичного квантования с частично неортогональным одночастичным базисом осталась не решенной.

Все вышеизложенное указывает на **актуальность** темы диссертации.

**Цель работы.** Целью настоящей работы является построение метода вторичного квантования с линейно независимым, неортогональным одночастичным базисом. На настоящем этапе рассматривается приложение этого метода к системам, в которых возможно применение теории возмущений. К таким системам могут быть отнесены ионные кристаллы. В качестве основных объектов исследования выбраны примесные центры с незаполненными 3d- и 4f-оболочками, а именно, лигандные сверхтонкие взаимодействия (ЛСТВ) в них.

Проблемы в интерпретации экспериментальных данных по ЛСТВ возникают уже для ионов группы железа. Применение стандартного варианта метода молекулярных орбиталей в ряде случаев затруднено. Среди примесных центров с незаполненной 3d-оболочкой к ним относятся: парамагнитные центры с отсутствующими  $\sigma$ -связями, комплексы с орбитальным вырождением и большой класс низкосимметричных систем. В

случае редкоземельных элементов трудности возрастают, так как волновая функция основного состояния, как правило, является суммой слетеровских детерминантов, поэтому вычисления в обычной (феноменологической) схеме молекулярных орбиталей становятся чрезвычайно трудоемкими.

Более того, выполненные для ионов  $Gd^{3+}$  расчеты параметров спиновой плотности, перенесенной на ядра лигандов, с использованием замены волновых функций 4f-электронов на соответствующие молекулярные орбитали, даже по знаку не согласуются с экспериментальными данными. В этой связи возникает задача об учете пространственного распределения еще и внешних электронных оболочек. Однако интегралы перекрывания 6s-, 6p- и 5d-оболочек с лигандами достаточно большие. При этом возникает проблема сходимости рядов с интегралами неортогональности. Данная проблема впервые возникла в теории химической связи и получила название «катастрофы неортогональности». Она известна ещё по работам Слетера, но так и осталась неразрешенной до настоящего времени.

### **Положения, выносимые на защиту.**

1. Получены выражения для одночастичного и двухчастичного операторов в методе вторичного квантования с линейно независимым, частично неортогональным одночастичным базисом. Операторы имеют вид ряда по  $n$  – ым степеням коммутатора, введенного нами оператора  $Q$  с оператором  $\bar{H}$ , с коэффициентами  $c_n = E_{2n}/[2^{2n}(2n)!]$ , где  $E_{2n}$  являются числами Эйлера. Матричные элементы оператора  $\bar{H}$  являются линейной комбинацией матричных элементов гамильтониана  $H$  системы. Коэффициенты этой линейной комбинации выражаются через матричные элементы матрицы  $(I+S)^{-1}$ , где  $I$  – единичная матрица, а  $S$  – матрица интегралов перекрывания выбранного одночастичного базиса. Матричные элементы оператора  $Q$  также выражаются через матричные элементы матрицы  $(I+S)^{-1}$ . Для сходимости полученного ряда требуется только ограниченность матричных элементов множества  $n$  – ых степеней коммутаторов.

2. Решена проблема катастрофы неортогональности. Полученные общие выражения не оперируют с рядами по степеням интегралов перекрывания, так как при достаточно большом наборе базисных функций, необходимым для интерпретации эксперимента, эти ряды являются расходящимися. В то же время в случае сходимости рядов по интегралам перекрывания на достаточно ограниченном базисе (берущимся, например, как тестовый) результаты, полученные с помощью новых формул и с помощью традиционных разложений, совпадают.

3. Дано обобщение выражений для амплитуд перехода электрона металл-лиганд (аналога параметра ковалентности в методе молекулярных орбиталей) позволяющих рассчитать их значения, не предполагая малости соответствующих интегралов перекрывания. Предложенные выражения для амплитуд перехода объясняют близость экспериментальных значений по лигандной сверхтонкой структуре для примесных центров  $\text{Yb}^{3+}:\text{CsCaF}_3$  и  $\text{Yb}^{3+}:\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$ , несмотря на то, что ионы  $\text{Yb}^{3+}$  внедряются в разные кристаллы и в одном случае замещение изовалентно, а в другом неизовалентно.

4. Получены эффективные операторы взаимодействия спиновых и орбитальных моментов парамагнитных ионов с ядрами соседних диамагнитных ионов. Продемонстрирована важность учета виртуальных процессов переноса заряда от диамагнитных ионов в пустые 5d-состояния редкоземельных ионов. Выявлена роль поляризации внешних заполненных 5s- и 5p-оболочек. Предложен механизм создания дополнительного поля на ядрах лигандов, связанный с действием виртуально возбужденного электрического поля от дырки на лиганде.

5. Продемонстрировано, что развитая теория и предложенные механизмы перенесенных магнитных полей на ядра диамагнитных ионов позволяет объяснить основные особенности формирования локальных полей на ядрах фтора в ряде фторидов:  $\text{Yb}^{3+}:\text{CsCaF}_3$  и  $\text{Yb}^{3+}:\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$ .

6. Рассчитаны значения локальных магнитных полей в  $\text{LaMnO}_3$ , обогащенном изотопом  $^{17}\text{O}$ , при различных вариантах кооперативного упорядочения орбиталей ионов  $\text{Mn}^{3+}$ . Наилучшее согласие с экспериментами достигается в предположении, что при кооперативном упорядочении электроны  $e_g$ -подоболочки находятся в состояниях с волновой функцией вида  $c_1|3z^2 - r^2\rangle + c_2|x^2 - y^2\rangle$  (определена в локальных осях октаэдрических фрагментов  $\text{MnO}_6$ ). Так, при  $T=298\text{K}$  коэффициенты равны:  $c_1 = 0.995$ ,  $c_2 = -0.10$ . Отмечена важность эффектов квантовой интерференции пропорциональных произведению  $c_1c_2$ . Таким образом, опираясь на экспериментальные данные ЯМР в совместной с экспериментаторами работе, однозначно определены волновые функции основных состояний ионов Mn, и тем самым установлена структура кооперативного орбитального упорядочения в этом соединении в парамагнитной фазе.

**Научная новизна и достоверность.** Все результаты диссертационной работы получены впервые, ее выводы обоснованы надежностью применявшихся аналитических методов, согласием с теоретическими результатами, полученными с точностью до квадратов интегралов перекрывания в ранних работах, согласием с экспериментальными данными.

**Научная и практическая ценность.** Полученные выражения для эффективных операторов, перенесенных сверхтонких полей от магнитных ионов на ядра ближайших диамагнитных анионов, применимы при произвольной симметрии кристаллов, а также при наличии орбитального вырождения основных состояний магнитных ионов. На конкретных примерах продемонстрировано, что развитый метод вторичного квантования с частично неортогональным одночастичным базисом позволяет успешно объяснить основные особенности имеющихся экспериментальных данных, полученных методами двойного электронно-ядерного (в случае примесных центров) и ядерного магнитного резонанса (для магнитноконцентрированных кристаллов).

Выведены компактные выражения для вычисления кулоновского взаимодействия электронов с учетом их пространственного распределения в кристаллической решетке. Соответствующая формула для фурье-образа этого взаимодействия обладает трансляционной симметрией кристаллической решетки.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались и обсуждались на конференциях «XIX International Seminar on Modern Magnetic Resonances, RAMIS» (Poznan-Bedlewo, Poland, 2001), «XI-th Feofilov symposium on spectroscopy of crystals activated by rare earth and transition metal ions» (Kazan, Russia, 2001), «European Conference Physics of Magnetism» (Poznan, Poland, 2002), «XII Всероссийская конференция. Оптика и спектроскопия конденсированных сред» (Краснодар, Россия, 2006), «International conference. Modern development of magnetic resonance» (Kazan, Russia, 2007), «International conference. Modern development of magnetic resonanc» (Kazan, Russia, 2007), «XV всероссийская конференция. Оптика и спектроскопия конденсированных сред» (Краснодар, Россия, 2009), «XIV International Feofilov Symposium. Spectroscopy of crystals doped with rare earth and transition metal ions» (St.-Petersburg, Russia, 2010), «VII Международная конференция. Фундаментальные проблемы оптики» (Санкт-Петербург, Россия, 2012), «Actual problems of magnetic resonance and its application. XV International Youth Scientific School» (Kazan, Russia, 2012). «XV International Feofilov Symposium. Spectroscopy of crystals doped with rare earth and transition metal ions» (Kazan, Russia, 2013).

**Публикации.** Основные результаты диссертации опубликованы в 17 статьях в российских и международных журналах, включенных в базу SCOPUS (15 журналов входят в перечень ВАК), а также в материалах и тезисах вышеперечисленных конференций.

**Личный вклад.** Все теоретические результаты, представленные в диссертации, получены лично автором.



**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, 6 глав и заключения, изложена на 191 страницах машинописного текста, содержит 3 рисунка, 2 диаграммы, 18 таблиц и 3 приложения. Список используемой литература содержит 100 наименований.

### **Содержание диссертации.**

**Во введении** обоснована актуальность темы, дан краткий обзор современного состояния проблемы, определена цель исследований, поставлены задачи работы. Сформулированы положения, выносимые на защиту.

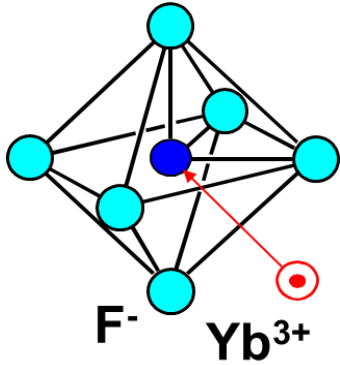
**В первой главе** обсуждаются результаты [A1-A7], [6-11], которые получены методом «приближенного вторичного квантования», в котором операторы в представлении вторичного квантования получены с точностью до квадратов интегралов перекрывания. Подчеркивается, что, даже рассматривая параметры ковалентности как подгоночные, без привлечения новых механизмов формирования локальных магнитных полей на ядрах диамагнитных ионов, невозможно объяснить имеющиеся экспериментальные данные по ЛСТВ примесных центров. В особенности это четко видно в случае редкоземельных соединений.

Однако при выполнении этой программы возникает ряд принципиальных трудностей, которые фактически формулируют постановку задачи. В качестве иллюстрации приведем некоторые качественные оценки. Запишем гамильтониан лигандного сверхтонкого взаимодействия  $H_{\text{ЛСТВ}}$ , т.е. оператор взаимодействия эффективного спина примесного иона с ядерным спином выделенного лиганда, через изотропную и анизотропную константы  $A_s$  и  $A_p$  соответственно.

$$H_{\text{ЛСТВ}} = A_s (\mathbf{SI}) + A_p (2S_z I_z - S_x I_x - S_y I_y), \text{ где}$$

$$A_s = \sum_i c_s^{(i)} f_{nls}^{(i)} a_s, \quad a_s = \frac{16\pi}{3} \beta \beta_n g_n |\varphi_{2s}(0)|^2,$$

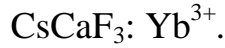
$$A_p = A'_p + A_d, \quad A_d = \frac{2\beta\beta_n g_n}{R^3}$$



$f_{nls}^{(i)}$  – спиновые плотности,  $nl, s$  – квантовые числа орбиталей ионов.

Знак  $c_s^{(i)}$  может быть как больше, так и меньше нуля в зависимости от механизма возникновения спиновой плотности.

Рис 1. Модель примесного центра



Приведенный оператор взаимодействия относится к одной из выделенных пар  $\text{Yb}^{3+} - \text{F}^-$  и записан в локальной системе координат с осью  $z$  вдоль оси данной пары. Наблюдаемая величина  $A_p$  заметно отличается от магнитного диполь-дипольного взаимодействия  $A_d$  примесного иона с ядром лиганда, что явно указывает на проявление эффектов ковалентности

$$A'_p = \sum_i \left( c_{\sigma}^{(i)} f_{nl\sigma}^{(i)} + c_{\pi}^{(i)} f_{nl\pi}^{(i)} + c_{\sigma\pi}^{(i)} f_{nl\sigma\pi}^{(i)} \right) a_p, \quad a_p = \frac{4}{5} \beta\beta_n g_n \langle r^{-3} \rangle_{2p}.$$

На диаграмме 1.1 приведен процесс соответствующий образованию ковалентной связи 4f-электрона с 2p (2s) – электронами фтора ( $c_s^{(i)} > 0$ ).

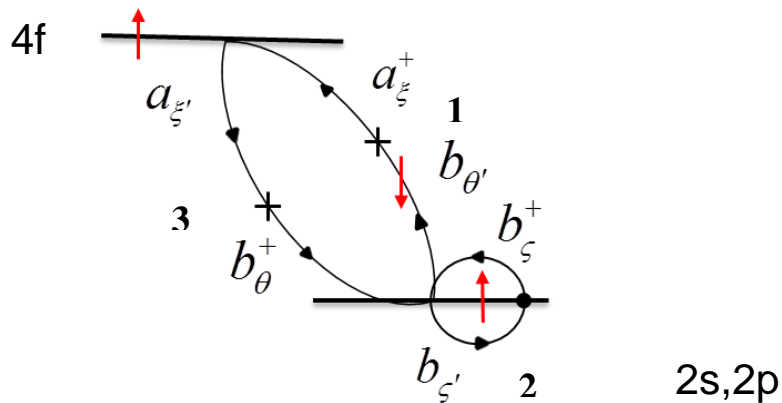


Диаграмма 1.1. Формирование перенесенного сверхтонкого поля на ядре фтора, в результате образования ковалентной связи.

В случае примесного центра  $\text{KMgF}_3: \text{Tm}^{2+}, \text{Yb}^{3+}, S = 1/2$  она является определяющей [8]. Цифрами обозначена последовательность операторов в поправке второго порядка теории возмущений.

Видно, что магнитное поле, создаваемое оставшимся электроном на ядре лиганда, имеет тот же знак, что и поле, создаваемое электроном центрального иона, т.е. изотропная константа  $A_s > 0$ , что и наблюдается на эксперименте.

На диаграмме 1.2 приведен процесс с участием вышележащих незаполненных оболочек ( $c_s^{(i)} < 0$ ).

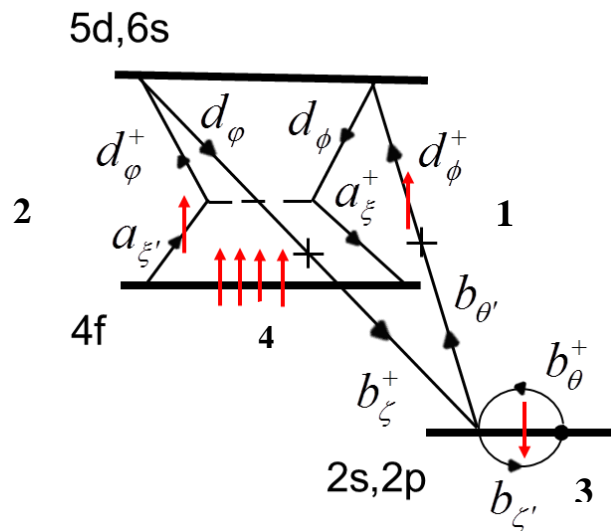


Диаграмма 1.2. Вклад в перенесенное сверхтонкое поле от процессов переноса в пустые оболочки 5d- или 6s-оболочки для конфигурации  $4f^7$ .

Из диаграммы 1.2 видно, что магнитное поле, создаваемое оставшимся электроном, имеет на ядре лиганда знак противоположный полю, создаваемому ковалентным вкладом. Энергия перехода в 5d-, 6s-оболочки больше энергии перехода в валентную оболочку. Однако следует учесть, что перекрывание 5d-, 6s-оболочек с орбиталями лиганда заметно больше перекрывания валентной 4f-оболочки. Кроме того, в отличие от ковалентного вклада, где согласно правилам отбора, возможен только переход  $2s - 4f_0$ , в процессах с пустыми оболочками участвуют все семь орбиталей конфигурации  $4f^7$ . Таким образом, процессы диаграммы 1.2 могут объяснить

отрицательное значение  $A_s < 0$ , которое наблюдается на эксперименте в случае примесных центров  $\text{CaF}_2$ :  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $S = 7/2$  [12]. Легко видеть, что процесс, начинающийся переходом электрона с направлением спина противоположным направлению, приведенному на диаграмме 1.2, запрещен правилами отбора.

В то же время необходимость использования многоконфигурационного подхода сразу ставит следующие проблемы:

- интегралы перекрывания  $\langle 6p|\theta\rangle, \langle 6s|\theta\rangle, \langle 5d|\theta\rangle$  и т.д., где  $|\theta\rangle$  – орбитали лигандов не малы и ряды неортогональности становятся расходящимися;
- катастрофа неортогональности – из-за наличия большого числа частиц и орбиталей число интегралов перекрывания велико, поэтому даже при сравнительно малых интегралах неортогональности ряды не сходятся.

Впервые это было отмечено в работах Слетера.

Исходя из этого, цель работы можно сформулировать следующим образом:

- а) развить метод, позволяющий проводить расчеты при произвольных интегралах неортогональности;
- в) избежать катастрофы неортогональности, т.е. определить критерий возможности использования того или иного одночастичного базиса;
- с) построить теорию лигандных сверхтонких взаимодействий с точным учетом эффектов неортогональности, в рамках взятого базиса, в каждом порядке теории возмущений.

Вторая глава является основной. В ней обсуждаются трудности, возникающие при попытках вычисления матричных элементов на слетеровских детерминантах, составленных из орбиталей неортогонального базиса в координатном представлении, и показано, каким образом может быть устранена катастрофа неортогональности.

В **разделе 2.2** вводятся операторы рождения и уничтожения электронов на орбиталях неортогонального базиса, удовлетворяющие обычным фермионным соотношениям т.е.

$$a_{\mu}a_{\mu}^{\dagger} + a_{\mu}^{\dagger}a_{\mu} = \delta_{\mu\mu'}, \quad a_{\mu}a_{\mu'} + a_{\mu}a_{\mu'}^{\dagger} = a_{\mu}^{\dagger}a_{\mu}^{\dagger} + a_{\mu}^{\dagger}a_{\mu'}^{\dagger} = 0, \quad a_{\mu}|0\rangle = 0 \quad (5)$$

и вводятся функции

$$\langle\{\xi\}|\rangle = \langle 0|a_{\xi_1}a_{\xi_2}...a_{\xi_{N-1}}a_{\xi_N}, \quad |\{\eta\}\rangle = a_{\eta_N}^{\dagger}a_{\eta_{N-1}}^{\dagger}...a_{\eta_2}^{\dagger}a_{\eta_1}^{\dagger}|0\rangle. \quad (6)$$

Показано, что если  $|\Phi_{\{\xi\}}\rangle, |\Phi_{\{\eta\}}\rangle$  – слетеровские детерминанты с орбиталями неортогонального базиса и квантовыми числами  $\{\xi\}, \{\eta\}$ , то матричный элемент

$$\langle\Phi_{\{\xi\}}|h|\Phi_{\{\eta\}}\rangle = \langle 0|a_{\xi_1}a_{\xi_2}...a_{\xi_{N-1}}a_{\xi_N} \times \hat{h} \times a_{\eta_N}^{\dagger}a_{\eta_{N-1}}^{\dagger}...a_{\eta_2}^{\dagger}a_{\eta_1}^{\dagger}|0\rangle, \quad (7)$$

где  $h$  – одночастичный оператор, а оператор  $\hat{h}$  имеет вид:

$$\hat{h} = N \left[ \exp \left( \sum_{\xi \neq \xi'} a_{\xi}^{\dagger} a_{\xi'} \langle \xi | \xi' \rangle \right) \sum a_{\eta}^{\dagger} a_{\eta'} \langle \eta | h | \eta' \rangle \right] \quad (8)$$

и аналогично  $g$  – двухчастичный оператор, а оператор

$$\hat{g} = N \left[ \exp \left( \sum_{\xi \neq \xi'} a_{\xi}^{\dagger} a_{\xi'} \langle \xi | \xi' \rangle \right) \frac{1}{2} \sum a_{\xi}^{\dagger} a_{\eta}^{\dagger} a_{\eta'} a_{\xi'} \langle \xi \eta | g | \xi' \eta' \rangle \right], \quad (9)$$

где  $N$  – знак нормального произведения.

В **разделе 2.3**, используя результаты предыдущего пункта, рассматривается интеграл перекрывания между слетеровскими детерминантами  $|\Phi_{\{\xi\}}\rangle$  и  $|\Phi_{\{\eta\}}\rangle$ , который может быть вычислен по формуле:

$$\langle\Phi_{\{\xi\}}|\Phi_{\{\eta\}}\rangle = \langle 0| \left( \prod_{i=1}^N a_{\xi_i} \right) N \left[ \exp \left( \sum_{\theta \neq \theta'} a_{\theta}^{\dagger} a_{\theta'} \langle \theta | \theta' \rangle \right) \right] \left( \prod_{i=1}^N a_{\eta_i}^{\dagger} \right) |0\rangle. \quad (10)$$

Показано, что оператор, входящий в (10), может быть представлен в виде:

$$I_{\Phi} = N \left[ \exp \left( \sum_{\theta \neq \theta'} a_{\theta}^{\dagger} a_{\theta'} \langle \theta | \theta' \rangle \right) \right] = \exp(Q), \quad (11)$$

где оператор  $Q$  – определяется следующим выражением:

$$Q = \sum a_{\xi}^+ a_{\xi'} \langle \xi | \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n} S^n | \xi' \rangle \equiv \sum a_{\xi}^+ a_{\xi'} \langle \xi | \ln(I + S) | \xi' \rangle, \quad (12)$$

$\langle \xi | S | \xi' \rangle \equiv \langle \xi | \xi' \rangle$  – матричные элементы матрицы перекрывания  $S$ , составленной в базисе одноэлектронных орбиталей. Дано определение матрицы  $\ln(I + S)$  не основанное на обычно подразумеваемом операторном ряде типа ряда Тейлора [A11]. Мы представляем  $\ln(I + S)$  в виде интеграла, который затем записывается через сумму:

$$\ln(I + S) = S \int_0^1 (I + \alpha S)^{-1} d\alpha \approx S \sum_{i=1}^N (I + \alpha_i S)^{-1} \Delta\alpha, \quad (13)$$

где  $(I + \alpha_i S)^{-1}$  матрица обратная к  $(I + \alpha_i S)$  и  $\alpha_i = i / N$ . Выражение в правой части (13) является интегральной суммой этого оператора. Оно существует всегда, когда существует обратная матрица  $(I + S)^{-1}$ . В то же время определитель матрицы  $(I + S)$ , в случае выбора базиса из линейно независимых функций, положителен и не равен нулю, так как является определителем Грама [13]. Легко показать прямым вычислением, что если ряд (12) сходится, то уже при значении  $N$  равном  $10^6$  и  $\Delta\alpha = 10^{-6}$  матричные элементы обоих представлений  $\ln(I + S)$  совпадают с точностью до 8-10 знаков после запятой. Таким образом,  $\ln(I + S)$  всегда определен и не зависит от величины интегралов перекрывания, если выбранный базис является системой линейно независимых функций.

Простой пример, иллюстрирующий изложенный выше способ устранения катастрофы неортогональности, приведен в Приложении I.

В **разделе 2.4** найден вид произвольного оператора в базисе ортонормированных многочастичных функций. Систему

ортонормированных многоэлектронных функций  $|\Psi_{\{\eta\}}\rangle$  построим следующим образом. В матричном виде ее можно записать как:

$$\Psi = \Phi \times \exp\left(-\frac{1}{2}Q\right), \quad (14)$$

где  $\Psi$  и  $\Phi$  матрицы-строки. Метод построения системы функций (14) называется симметричной ортогонализацией [14], но сейчас проводится в операторном виде. Показано, что матричный элемент одночастичного и двухчастичного операторов на волновых функциях (14) может быть вычислен по формулам:

$$\langle \Psi_{\{\eta\}} | H | \Psi_{\{\eta\}} \rangle = \langle \{\eta'\} | H_{\Psi} | \{\eta\} \rangle, \quad (15)$$

$$H_{\Psi} = \exp\left(\frac{1}{2}Q\right) \times \tilde{H} \times \exp\left(-\frac{1}{2}Q\right). \quad (16)$$

Здесь

$$\tilde{H} = \sum a_{\xi}^+ a_{\xi'} \langle \xi | \tilde{h} | \xi' \rangle + \frac{1}{2} \sum a_{\xi}^+ a_{\eta}^+ a_{\eta'} a_{\xi'} \langle \xi \eta | \tilde{g} | \xi' \eta' \rangle,$$

$$\langle \xi | \tilde{h} | \xi' \rangle = \sum \langle \xi | (I + S)^{-1} | \theta \rangle \langle \theta | h | \xi' \rangle,$$

$$\langle \xi \eta | \tilde{g} | \xi' \eta' \rangle = \sum \langle \xi | (I + S)^{-1} | \theta \rangle \langle \eta | (I + S)^{-1} | \varsigma \rangle \langle \theta \varsigma | g | \xi' \eta' \rangle,$$

и  $\langle \xi | (I + S)^{-1} | \theta \rangle$  – матричный элемент матрицы, обратной к матрице  $(I + S)$ .

В *разделе 2.5* найдено представление оператора  $H_{\Psi}$  в виде ряда. В выражение (16) входит неэрмитов оператор  $\tilde{H}$  и, кроме того, оператор  $Q$  стоит в показателе экспоненты. Работать непосредственно с таким выражением сложно. Поэтому желательно записать его в виде достаточно быстро сходящегося ряда, все члены которого представлялись бы эрмитовыми операторами. Показано, что оператор  $H_{\Psi}$  может быть представлен в виде:

$$H_{\Psi} = \sum_{n=0}^{\infty} c_n [Q, \bar{H}]^{2n}, \quad c_n = \frac{E_{2n}}{2^{2n} (2n)!}, \quad (17)$$

где числа  $E_2 = -1$ ,  $E_4 = 5$ ,  $E_6 = -61$ ,  $E_8 = 1385$ ,  $E_{10} = -50521$ ,  $E_{12} = 2702765$ ,  $E_{14} = -199360981$  и т.д. являются **числами Эйлера**.

$$\bar{H} = \sum a_{\xi}^+ a_{\xi'} \langle \xi | \bar{h} | \xi' \rangle + \frac{1}{2} \sum a_{\xi}^+ a_{\eta}^+ a_{\eta'} a_{\xi'} \langle \xi \eta | \bar{g} | \xi' \eta' \rangle,$$

$$\langle \xi | \bar{h} | \xi' \rangle = \frac{1}{2} \sum \langle \xi | (I + S)^{-1} | \theta \rangle \langle \theta | h | \xi' \rangle + h.c.,$$

$$\langle \xi \eta | \bar{g} | \xi' \eta' \rangle = \frac{1}{2} \sum \langle \xi | (I + S)^{-1} | \theta \rangle \langle \eta | (I + S)^{-1} | \zeta \rangle \langle \theta \zeta | g | \xi' \eta' \rangle + h.c.$$

Для сходимости ряда (17) достаточно чтобы множество матричных элементов операторов  $[Q, \bar{H}]^{2n}$  было ограниченным. Из выражения для коэффициентов  $c_n$  видна его быстрая сходимость. Например, уже коэффициент  $c_7 \approx 1.39576 \times 10^{-7}$ .

В *разделе 2.6* найден вид оператора числа частиц в развиваемом формализме. Показано, что оператор числа частиц  $N_{\Psi}$  имеет свой обычный вид:

$$N_{\Psi} = \sum a_{\xi}^+ a_{\xi}. \quad (18)$$

Также отмечено, что, проводя анализ и преобразования, аналогичные преобразованиям, проведенным выше, можно показать, что формулы (17) сохраняют свой вид и для бозонов. Для этого необходимо чтобы операторы рождения и уничтожения удовлетворяли бозонным коммутационным соотношениям:

$$a_{\xi} a_{\xi'}^+ - a_{\xi'}^+ a_{\xi} = \delta_{\xi \xi'}, \quad a_{\xi} a_{\xi'} - a_{\xi'} a_{\xi} = a_{\xi}^+ a_{\xi'}^+ - a_{\xi'}^+ a_{\xi}^+ = 0,$$

а все вычисления проводились на так называемых перманентах, т.е. симметризованных относительно парных перестановок произведениях



одночастичных орбиталей. Тогда в обозначениях настоящей работы функции  $|\{\eta\}\rangle$  должны иметь вид:

$$|\{\eta\}\rangle = \prod_{\xi} \frac{(a_{\xi}^{+})^{n_{\xi}}}{\sqrt{n_{\xi}!}} |0\rangle,$$

где  $n_{\xi}$  – числа заполнения орбиталей.

В третьей главе рассматриваются механизмы, приводящие к возникновению спиновой плотности на лиганде. Вывод операторов вторичного квантования, учитывающих виртуальные процессы перехода электронов в примесном центре, проводится следуя работе [15].

В *разделе 3.1* рассматривается теория возмущений для случая, когда основной уровень нулевого приближения является вырожденным или квазивырожденным [16] в приложении к задачам, решаемым в диссертации. Если в качестве нулевого одночастичного базиса используются орбитали Хартри – Фока, то оператор возмущения записывают в виде:

$$H_1 = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N U(r_i), \quad (19)$$

где оператор  $U(r_i)$  выбирается из условия исключения параметров Рака  $F^{(0)}$  для одноцентрового взаимодействия и матричных элементов прямого кулоновского взаимодействия для двухцентрового взаимодействия. В то же время, обычно используемое выражение  $U(r_i)$  (см. например [15]) решает эту задачу лишь частично. В данном разделе предлагается оператор в представлении вторичного квантования, который удовлетворяет искомым условиям.

В *разделе 3.2* рассматриваются процессы перехода электрона из оболочки лиганда в валентную оболочку центрального иона, которые определяют ковалентную связь в примесном центре. Оператор  $V_1$ , описывающий эти процессы, будет иметь вид:

$$V_1 = \sum a_{\xi}^+ a_{\xi'} \left[ \frac{1}{4} \langle \xi | q | \zeta \rangle \langle \theta | q | \xi' \rangle - \frac{1}{2} \bar{\gamma}_{\xi\zeta} \langle \theta | \xi' \rangle - \frac{1}{2} \langle \xi | \zeta \rangle \bar{\gamma}_{\theta\xi'} + \bar{\gamma}_{\xi\zeta} \bar{\gamma}_{\theta\xi'} \right] \langle \zeta | v | \theta \rangle, \quad (20)$$

где  $q \equiv \ln(I + S)$ ,  $\langle \xi | \theta \rangle \equiv \langle \xi | (I + S)^{-1} | \theta \rangle$ ,  $\bar{\gamma}_{\xi\zeta} = - \langle \xi | G | \zeta \rangle / |\Delta_{\{\xi\},\{\zeta\}}|$ ,  $G_{\xi\zeta} = \langle \xi | G | \zeta \rangle$  – амплитуда перехода электрона с лиганда на центральный ион,  $|\Delta_{\{\xi\},\{\zeta\}}|$  – энергия перехода системы из основного в возбужденное состояние.

В *разделе 3.3* рассматривается следующий процесс третьего порядка. Электрон с лиганда переходит в валентную оболочку центрального иона, затем электростатическим полем возникающей дырки на лиганде, т.е. электрон-дырочным взаимодействием переводится в одну из вышележащих орбиталей  $|\varphi\rangle$  и возвращается назад. Эффективный оператор  $V_2$ , описывающий эти процессы, имеет вид:

$$V_2 = \sum a_{\xi}^+ a_{\xi'} \frac{\langle \xi | h_{eh} | \varphi \rangle}{|\Delta_{\xi\zeta}|} \left[ \frac{1}{4} \langle \varphi | \zeta \rangle \langle \theta | \xi' \rangle - \frac{1}{2} \langle \varphi | \zeta \rangle \bar{\gamma}_{\theta\xi'} + \frac{1}{2} \bar{\gamma}_{\phi\zeta} \langle \theta | \xi' \rangle - \left( 1 + \frac{|\Delta_{\xi\zeta}|}{|\Delta_{\phi\theta}|} \right) \bar{\gamma}_{\phi\zeta} \bar{\gamma}_{\theta\xi'} \right] \langle \zeta | v | \theta \rangle + h.c., \quad (21)$$

где  $\xi, \xi'$  – квантовые числа орбиталей валентной оболочки,  $\varphi$  – квантовые числа орбиталей пустых оболочек,  $\theta, \zeta$  – квантовые числа орбиталей лиганда,  $h_{eh}$  – оператор электронно-дырочного взаимодействия. В диссертации отмечается также возможность построения операторов и диаграммным методом.

В *разделе 3.4* рассмотрен следующий процесс возникновения спиновой плотности на лиганде. Электрон с лиганда переходит в вышележащие пустые оболочки  $|\varphi\rangle$ ,  $|\varphi'\rangle$  центрального иона. Из-за обменного взаимодействия с

электронами валентной оболочки амплитуда перехода электрона со спином вверх и со спином вниз будет разная, что приводит к возникновению не равного нулю магнитного поля на ядре лиганда. Оператор  $V_3$ , соответствующий этому процессу, имеет вид:

$$V_3 = \sum a_{\xi}^+ a_{\xi'} \frac{\langle \xi \varphi | g(1-P) | \xi' \varphi' \rangle}{|\Delta_{\varphi \xi}|} \times \left[ \bar{\gamma}_{\varphi' \xi} \bar{\gamma}_{\theta \varphi} - \frac{1}{4} \langle \varphi' | \xi \rangle \langle \theta | \varphi \rangle \right] \langle \xi | \nu | \theta \rangle + h.c. \quad (22)$$

В *разделе 3.5* рассмотрен следующий процесс третьего порядка теории возмущений. Соответствующий ему оператор обозначим как  $V_4$ . Электрон с лиганда переходит в валентную оболочку центрального иона. Затем дырка на лиганде электронно-дырочным взаимодействием переводится на другую орбиталь и электрон возвращается назад. Этот процесс может быть сопоставлен с поляризацией лиганда:

$$V_4 = \sum a_{\xi}^+ a_{\xi'} \left[ \frac{1}{4} \langle \xi | \xi \rangle \langle \theta | \xi' \rangle - \frac{1}{2} \langle \xi | \xi \rangle \bar{\gamma}_{\theta \xi'} - \frac{1}{2} \bar{\gamma}_{\xi \xi} \langle \theta | \xi' \rangle + \right. \\ \left. + \bar{\gamma}_{\xi \xi} \bar{\gamma}_{\theta \xi'} \right] \frac{\langle \xi | h_{eh} | \lambda \rangle}{|\Delta_{\xi \lambda}|} \langle \lambda | \nu | \theta \rangle + h.c., \quad (23)$$

где  $\xi, \xi'$  – квантовые числа орбиталей валентной оболочки,  $\theta, \xi, \lambda$  – квантовые числа орбиталей лиганда,  $h_{eh}$  – оператор электронно-дырочного взаимодействия. Видно, что оператор  $V_4$  является поправкой следующего порядка к оператору  $V_1$ . Форма оператора также может быть определена диаграммным методом.

В *разделе 3.6* рассмотрен вклад в ЛСТВ, обусловленный процессами поляризации остова на центральном ионе. Влияние поляризации остова на сверхтонкую структуру примесного иона обсуждается уже достаточно давно [17,18]. Роль поляризации остова центрального иона в формировании лигандной сверхтонкой структуры методом «приближенного вторичного

квантования» исследовалось в работе [19]. В работе [A11] влияние поляризации остова центрального иона на лигандную сверхтонкую структуру нами оценивалось следуя работе [19]. Затем в рамках метода развиваемого в данной диссертации, нами получен следующий оператор, учитывающий процессы поляризации остова [A12]:

$$V_5^{(2)} = -\sum a_{\xi}^+ a_{\xi'} \frac{(\langle \varphi | \varphi \rangle + \langle \alpha | \alpha \rangle)}{2|\Delta_{\varphi\alpha}|} \langle \varphi \xi | g(1-P) | \alpha \xi' \rangle \left[ \frac{1}{4} \langle \alpha | q | \xi \rangle \langle \theta | q | \varphi \rangle + \frac{1}{2} \frac{G_{\alpha\xi}^{\varphi}}{|\Delta_{\varphi\xi}|} \langle \theta | \varphi \rangle - \frac{1}{2} \langle \alpha | \xi \rangle \bar{\gamma}_{\theta\varphi} - \frac{G_{\alpha\xi}^{\varphi}}{|\Delta_{\varphi\xi}|} \bar{\gamma}_{\theta\varphi} \right] \langle \xi | v | \theta \rangle + h.c., \quad (24)$$

где  $G_{\alpha\xi}^{\varphi}$  – амплитуда перехода электрона с орбитали лиганда  $|\xi\rangle$  на освободившуюся орбиталь  $|\alpha\rangle$ , принадлежащую основной конфигурации, при условии, что на бывшей пустой орбитале  $|\varphi\rangle$  находится электрон.

Видно, что полученные выражения существенно отличаются от тех, что получены ранее в расчетах с точностью до квадратов интегралов перекрывания. Главное отличие – перенормировка произведений различных двухцентровых интегралов и параметров ковалентности. Это обстоятельство особенно важно учитывать при определении параметров ковалентной связи с лигандами по экспериментальным данным об ЛСТВ.

**В четвертой главе** рассматриваются амплитуды перехода электронов между ионами, а также даны выражения для спиновых плотностей.

В *разделе 4.1* предложены выражения для вычисления амплитуды перехода электрона с лиганда в валентную оболочку для гетеровалентного замещения катиона регулярной решетки примесным ионом. Считая, что влияние эффектов неортогональности на амплитуду перехода определяется ближайшим окружением, кристаллическую решетку вне первой координационной сферы будем учитывать в ионном приближении. Тогда одночастичный гамильтониан запишется в виде:

$$h = h_k - \frac{Z_a}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_a|} - \sum_b \frac{Z_b}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_b|} - \sum_{i \neq a, b} \frac{q_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|}, \quad (25)$$

где  $h_k$  – оператор кинетической энергии,  $Z_a, Z_b$  – заряды ядер центрального иона и лиганда, соответственно,  $q_i$  – заряды ионов в беспримесном кристалле. Запишем заряд ядра иона как:  $Z_i = q_i + n_i + m_i$ , где  $n_i$  – число электронов  $i$  – ого иона для рассматриваемой конфигурации, число  $m_i$  – назовем зарядовым дефектом и оно будет отлично от нуля, если заряд внедряемого иона не совпадает с зарядом  $q_i$ . Тогда  $m_i > 0$  соответствует недостатку, а  $m_i < 0$  избытку электронов. Для амплитуды перехода нами получено следующее выражение [A11]:

$$\begin{aligned} 2\langle \xi | G | \zeta \rangle = & \langle \xi | \zeta \rangle \left[ \varepsilon_{\xi}^{q_e-1} + \sum_{\dot{\eta}_e} \langle \xi \dot{\eta}_e | g (1-P) | \zeta \dot{\eta}_e \rangle (\langle \dot{\eta}_e | \dot{\eta}_e \rangle - 1) \right. \\ & + h_{\xi} - \langle \xi | \frac{n_b + m_b}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_b|} | \zeta \rangle + \sum_{\dot{\eta}_b \neq \zeta} \langle \xi \dot{\eta}_b | g (1-P) | \zeta \dot{\eta}_b \rangle \langle \dot{\eta}_b | \dot{\eta}_b \rangle \\ & + \varepsilon_{\zeta}^{q_b} + \sum_{\eta_b} \langle \zeta \dot{\eta}_b | g (1-P) | \zeta \dot{\eta}_b \rangle (\langle \dot{\eta}_b | \dot{\eta}_b \rangle - 1) \\ & \left. + h_{\zeta} - \langle \zeta | \frac{n_e + m_e}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_e|} | \zeta \rangle + \sum_{\dot{\eta}_e \neq \xi} \langle \zeta \dot{\eta}_e | g (1-P) | \zeta \dot{\eta}_e \rangle \langle \dot{\eta}_e | \dot{\eta}_e \rangle \right] \\ & + (\langle \xi | \xi \rangle + \langle \zeta | \zeta \rangle) \left[ \langle \xi | h_k | \zeta \rangle - \langle \xi | \frac{n_e + m_e}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_e|} | \zeta \rangle + \sum_{\dot{\eta}_e} \langle \xi \dot{\eta}_e | g (1-P) | \zeta \dot{\eta}_e \rangle \langle \dot{\eta}_e | \dot{\eta}_e \rangle \right. \\ & \left. - \langle \xi | \frac{n_b + m_b}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_b|} | \zeta \rangle + \sum_{\dot{\eta}_b} \langle \xi \dot{\eta}_b | g (1-P) | \zeta \dot{\eta}_b \rangle \langle \dot{\eta}_b | \dot{\eta}_b \rangle \right], \quad (26) \end{aligned}$$

где суммирование по орбиталям центрального иона отмечается индексом  $e$ , а по орбиталям лиганда индексом  $b$ ,  $\varepsilon_{\xi}^{q_e-1}$  и  $\varepsilon_{\zeta}^{q_b}$  энергии Хартри – Фока электрона на орбитали  $|\xi\rangle$  центрального иона и орбитали  $|\zeta\rangle$  лиганда, соответственно. Величина:

$$h_{\xi} = -\langle \xi | \sum_{i \neq a} \frac{q_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|} | \xi \rangle, h_{\zeta} = -\langle \zeta | \sum_{i \neq b} \frac{q_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|} | \zeta \rangle, h_{\xi\zeta} = -\langle \xi | \sum_i \frac{q_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|} | \zeta \rangle, \quad (27)$$

где  $h_{\xi}$  – энергия кулоновского взаимодействия электрона, на орбитале  $|\xi\rangle$  центрального иона, с бесконечной кристаллической решеткой, взятой в ионном приближении,  $h_{\zeta}$  – энергия на лиганде,  $n_e + m_e, n_b + m_b$  – числа электронов и зарядовые дефекты в основной конфигурации на центральном ионе и на лиганде соответственно.

В *разделе 4.2* получены выражения для амплитуд перехода электрона с лиганда в незаполненные и заполненные в основной конфигурации оболочки центрального иона. Выводы этих выражений аналогичны выводам амплитуды в валентную оболочку. В них  $\langle \varphi | G | \zeta \rangle \equiv G_{\varphi\zeta}$  – амплитуда перехода электрона из орбитали лиганда  $|\zeta\rangle$  в орбиталь  $|\varphi\rangle$ , незаполненной в основной конфигурации оболочки,  $\langle \alpha | G^{\varphi} | \zeta \rangle \equiv G_{\alpha\zeta}^{\varphi}$  – амплитуда перехода электрона в освободившуюся орбиталь заполненной оболочки.

В *разделе 4.3* выражения для вкладов от рассмотренных процессов в константы суперсверхтонкого взаимодействия записаны через спиновые плотности [A11], подобно тому, как это делается, например, в монографии [20]. Обозначим  $\langle \xi | q | \zeta \rangle \equiv q_{\xi\zeta}$  и  $\langle \xi | \theta \rangle \equiv p_{\xi\theta}$ . Тогда спиновые плотности могут быть записаны следующим образом.

Например, для ковалентного вклада, т.е. оператора  $V_1$ , имеем:

$$f_{fi}^{(1)} = \frac{1}{4} q_{4fi}^2 - p_{4fi} \bar{\gamma}_{4fi} + \bar{\gamma}_{4fi}^2, \quad i = s, \sigma, \pi, \quad (28a)$$

$$f_{f\sigma\pi}^{(1)} = \frac{1}{4} q_{4f\sigma} q_{4f\pi} - \frac{1}{2} p_{4f\sigma} \bar{\gamma}_{4f\pi} - \frac{1}{2} \bar{\gamma}_{4f\sigma} p_{4f\pi} + \bar{\gamma}_{4f\sigma} \bar{\gamma}_{4f\pi}. \quad (28b)$$

Обозначения  $s, \sigma, \pi$  соответствуют обозначениям, принятым в теории ковалентной связи [20]. Спиновые плотности, соответствующие процессам возбуждения электрона на центральном ионе, вызванные электрон –

дырочным взаимодействием и описываемые оператором  $V_2$ , запишутся следующим образом:

$$f_{di}^{(2)} = \frac{h_{ri}}{|\Delta_{4fi}|} \left( \frac{1}{4} p_{5di} p_{4fi} - \frac{1}{2} p_{5di} \bar{\gamma}_{4fi} + \frac{1}{2} \bar{\gamma}_{5di} p_{4fi} - \left( 1 + \frac{|\Delta_{4fi}|}{|\Delta_{5di}|} \right) \bar{\gamma}_{5di} \bar{\gamma}_{4fi} \right) \quad (29a)$$

$$i = s, \sigma, \pi.$$

$$\bar{f}_{d\sigma\pi}^{(2)} = \frac{h_{\sigma}}{|\Delta_{4f,2p}|} \left[ \frac{1}{4} p_{5d\sigma} p_{4f\pi} - \frac{1}{2} p_{5d\sigma} \bar{\gamma}_{4f\pi} + \frac{1}{2} \bar{\gamma}_{5d\sigma} p_{4f\pi} - \bar{\gamma}_{5d\sigma} \bar{\gamma}_{4f\pi} \left( 1 + \frac{|\Delta_{4f,2p}|}{|\Delta_{5d,2p}|} \right) \right],$$

$$f_{d\sigma\pi}^{(2)} = \bar{f}_{d\sigma\pi}^{(2)} + \bar{f}_{d\pi\sigma}^{(2)}, \quad (29b)$$

где  $\bar{f}_{d\pi\sigma}^{(2)}$  получается из выражения для  $\bar{f}_{d\sigma\pi}^{(2)}$  перестановкой индексов  $\sigma$  и  $\pi$ .

Вклад в спиновые плотности, обусловленный поляризацией лиганда, т.е. соответствующий оператору  $V_4$ , записывается как:

$$f_{f\sigma s}^{(4)} = \frac{h_{l\sigma s}}{|\Delta_{4fs}|} \left( \frac{1}{4} p_{4f\sigma} p_{4fs} - \frac{1}{2} p_{4f\sigma} \bar{\gamma}_{4fs} - \frac{1}{2} \bar{\gamma}_{4f\sigma} p_{4fs} + \bar{\gamma}_{4f\sigma} \bar{\gamma}_{4fs} \right). \quad (30)$$

Аналогичные выражения получены для вкладов, связанных с остальными процессами.

Таким образом, вклады от рассматриваемых процессов для всех ионов ряда редкоземельных элементов или ряда переходных металлов будут выражаться через введенные в настоящем разделе спиновые плотности.

**В пятой главе** получены выражения для вычисления матричных элементов операторов, входящих в амплитуды перехода электронов между ионами.

В **разделе 5.1** получены выражения для матричных элементов кулоновского взаимодействия электрона с зарядом, фиксированным в некоторой точке пространства, и позволяющие проводить вычисления на орбиталях принадлежащих разным ионам. Радиальную часть  $R_{nl}$  ионной орбитали  $|\psi_{nlm}(\mathbf{r})\rangle$  возьмем в виде разложения по гауссовскому типу орбиталей (GTO):

$$R_{nl} = \sum a_i r^l \exp(-\alpha_i r^2). \quad (31)$$

Такое разложение, как известно, является чрезвычайно удобным для расчета двухцентровых интегралов [21]. Однако, в отличие от метода расчета, описанного в работе [21], мы не используем предварительного преобразования оператора кулоновского взаимодействия к его фурье-образу с последующим интегральным представлением. В предлагаемом нами методе расчета формулы для двухцентровых матричных элементов получаются более компактными.

Пусть первый ион находится в узле с радиусом-вектором  $\mathbf{R}_0 + \mathbf{r}_j$ ,  $\mathbf{R}_0 = 0$ . Второй ион - в узле с радиусом вектором  $\mathbf{r}_b$ . А в узле с радиусом-вектором  $\mathbf{R}_n + \mathbf{r}_p$ , где  $\mathbf{R}_n$  - вектор  $n$ -ой элементарной ячейки кристалла находится заряд  $q_p$  и  $\mathbf{r}_p$  - радиус-вектор иона в элементарной ячейке. Тогда, как показано в работе [A9], матричный элемент вида:

$$\langle \psi_{\xi}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) | -\frac{q_p}{|\mathbf{r} - (\mathbf{R}_n + \mathbf{r}_p)|} | \psi_{\xi'}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_b) \rangle$$

может быть выражен через функции:

$$\begin{aligned} F(n_1 n_2 n_3) = & -q_p \sum a_i b_k \left( \frac{1}{\alpha_{ik}} \right) \int_0^1 du \prod_{s=1}^3 \left\{ n_s! \sum_{m_s=0}^{\left[ \frac{n_s}{2} \right]} \frac{(1-u^2)^{m_s}}{(4\alpha_{ik})^{m_s} m_s!} \right. \\ & \times \sum_{w_s=0}^{n_s-2m_s} \frac{[(R_s - c_s) u^2]^{n_s-2m_s-w_s}}{w_s! (n_s - 2m_s - w_s)!} c_s^{w_s} \left. \right\} \\ & \times \exp[-\alpha_{ik} (\mathbf{R} - \mathbf{c})^2 u^2] \exp\left(-\frac{\alpha_i \beta_k}{\alpha_{ik}} \mathbf{r}_0^2\right), \end{aligned} \quad (32)$$

где  $[n_s/2]$  - целая часть от числа в скобках;  $x_{01} = x_0, x_{02} = y_0, x_{03} = z_0$  - обозначают координаты вектора  $\mathbf{r}_0 = \mathbf{r}_b - \mathbf{r}_j$ ;  $\alpha_{ik} = \alpha_i + \alpha_k$ ,  $c_s = \beta_k x_{0s} / \alpha_{ik}$  - обозначают компоненты вектора  $\mathbf{c}$ ;  $R_1 = R_x, R_2 = R_y, R_3 = R_z$  - обозначают



координаты вектора  $\mathbf{R} = \mathbf{R}_n - (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_p)$ . Например, матричный элемент, вычисленный на функциях  $|p_z(\mathbf{r})\rangle$ , будет иметь вид:

$$\langle p_z(\mathbf{r}) | -\frac{q_p}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} | p_z(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \rangle = \frac{3}{2} [F(002) - z_0 F(001)].$$

Вычисления по формулам (32) не требуют специального программирования и легко вычисляются в режиме пользователя, например в среде «Математика».

В *разделе 5.2* получены выражения для вычисления одноцентровых и двухцентровых матричных элементов вида (27) и входящих в выражения для амплитуд перехода [A13]. Определяются матричные элементы оператора  $H_{LR}$ :

$$\langle \psi_\xi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) | H_{LR} | \psi_{\xi'}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_b) \rangle = \langle \psi_\xi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) | - \sum_{n,p} \frac{q_p}{|\mathbf{r} - (\mathbf{R}_n + \mathbf{r}_p)|} | \psi_{\xi'}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_b) \rangle, \quad (33)$$

где сумма по  $n$  – есть сумма по элементарным ячейкам бесконечной кристаллической решетки, а сумма по  $p$  – по ионам в элементарной ячейке. В отличие от метода Эвальда [22] в конечных выражениях суммирование проводится только по векторам обратной решетки.

Показано: что матричные элементы вида (33) могут быть выражены через функции:

$$F_{jb}(n_1 n_2 n_3) = -\frac{2\pi^{\frac{3}{2}}}{v_c} n_1! n_2! n_3! \sum a_i b_k \left( \frac{1}{\alpha_{ik}} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left( -\frac{\alpha_i b_k}{\alpha_{ik}} \mathbf{r}_0^2 \right) \times \\ \times \sum_{\mathbf{g}} f_{jb}(n_1, g_x) f_{jb}(n_2, g_y) f_{jb}(n_3, g_z) \exp\left( -\frac{\mathbf{g}^2}{4\alpha_{ik}} \right) \frac{G_j(\mathbf{g})}{\mathbf{g}^2} \exp[-i(\mathbf{g}\mathbf{c})], \quad (34)$$

где  $f_{jb}(n, g_s)$  являются полиномами  $n$  – порядка от компонент  $g_s$  вектора обратной решетки  $\mathbf{g}$ . Например,

$$f_{jb}(3, g_s) = \frac{1}{3!} Z_s^3 + \frac{1}{4\alpha_{ik}} Z_s, \quad f_{jb}(4, g_s) = \frac{1}{4!} Z_s^4 + \frac{1}{8\alpha_{ik}} Z_s^2 + \frac{1}{32\alpha_{ik}^2},$$

где  $Z_s = \beta_k x_{0s} / \alpha_{ik} - i g_s / 2 \alpha_{ik}$ . Величина  $G_j(\mathbf{g})$  определяется как структурный фактор, зависящий только от радиуса вектора  $\mathbf{r}_j$  и вектора обратной решетки.

Таким образом, могут быть вычислены все матричные элементы оператора  $H_{LR}$  для s-, p-, d- и f-орбиталей ионов.

В *разделе 5.3* получены выражения для одноцентровых матричных элементов оператора  $H_{LR}$ , для s-, p-, d-электронов выделенного иона [A14]. Матричные элементы такого типа возникают при вычислении амплитуд перехода в 5s-, 5p- и 5d-оболочки редкоземельных ионов, а также при переходах электронов анион-катион в  $\text{LaMnO}_3$ . В случае s-электронов матричный элемент является энергией взаимодействия s-электрона и определяется формулой:

$$E_j(s) = \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{4} \sum a_i a_k \left( \frac{1}{\alpha_{ik}} \right)^{\frac{3}{2}} \left[ -\frac{4\pi}{v_c} \sum_{\mathbf{g} \neq 0} \frac{G_j(\mathbf{g})}{\mathbf{g}^2} \exp\left(-\frac{\mathbf{g}^2}{4\alpha_{ik}}\right) + 2q_j \left( \frac{\alpha_{ik}}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \right], \quad (35)$$

где  $v_c$  – объем элементарной ячейки,  $a, b, c$  – постоянные решетки,  $G_j(\mathbf{g})$  – структурный фактор,  $q_j$  – заряд замещаемого иона. Например, в случае p-электронов недиагональный матричный элемент на функциях  $|x\rangle$ ,  $|y\rangle$  имеет вид:

$$\langle x | H_{LR} | y \rangle = \frac{3\pi^{\frac{3}{2}}}{4v_c} \sum_{i,k} a_i a_k \left( \frac{1}{\alpha_{ik}} \right)^{\frac{7}{2}} \sum_{\mathbf{g} \neq 0} g_x g_y \frac{G_j(\mathbf{g})}{\mathbf{g}^2} \exp\left(-\frac{\mathbf{g}^2}{4\alpha_{ik}}\right). \quad (36)$$

В *разделе 5.4* получены выражения для матричных элементов оператора  $H_{LR}$ , входящего в амплитуду перехода электрона с аниона в 4f-оболочку редкоземельного иона [A16]. Например, матричный элемент:

$$\langle f, 2 | H_{LR} | f, 2 \rangle = \frac{105}{16} [F_j(402) + F_j(042) + 2F_j(222)] + 3q_j \sum a_i a_k \left( \frac{1}{\alpha_{ik}} \right)^4.$$

В Приложении II получены общие выражения для вычисления двухцентровых матричных элементов кулоновского взаимодействия электронов необходимых для вычисления амплитуд перехода.

В Приложении III получены формулы для вычисления интегралов перекрывания: прямых, гибридных и обменных кулоновских интегралов, используя результаты Приложения II. Все вычисления проводятся в режиме пользователя, например в среде «Математика».

**В шестой главе** вычислен тензор ЛСТВ примесных центров  $\text{Yb}^{3+}$ :  $\text{CsCaF}_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$  и  $^{17}\text{O}$ :  $\text{LaMnO}_3$ .

В *разделе 6.1* общие выражения для амплитуды перехода электрона в валентную оболочку конкретизируются для примесного центра  $\text{Yb}^{3+}:\text{CsCaF}_3$ . Приведены численные значения матричных элементов, необходимых для вычисления этих амплитуд. Для самих амплитуд получены следующие значения:

$$\begin{aligned}\langle 4f0|G|2s\rangle &= 0.01465, \langle 4f0|G|2p0\rangle = 0.01738, \\ \langle 4f1|G|2p1\rangle &= -0.007943\end{aligned}$$

В *разделе 6.2* общие выражения для амплитуд перехода электрона в 5d- и 6s-оболочки конкретизируются для примесного центра  $\text{Yb}^{3+}:\text{CsCaF}_3$ . Приведены численные значения матричных элементов необходимых для вычисления этих амплитуд. Для самих амплитуд получены следующие значения:

$$\begin{aligned}\langle 5d0|G|2s\rangle &= -0.2293, \langle 5d0|G|2p0\rangle = -0.1133, \\ \langle 5d1|G|2p1\rangle &= 0.06164, \\ \langle 6s|G|2s\rangle &= -0.4642, \langle 6s|G|2p0\rangle = -0.1293.\end{aligned}$$

В *разделе 6.3* общие выражения для амплитуд перехода электрона в 5s- и 5p-оболочки конкретизируются для примесного центра  $\text{Yb}^{3+}:\text{CsCaF}_3$ . Приведены численные значения матричных элементов, необходимых для вычисления этих амплитуд. Вычисления для амплитуд  $G_{5ss}^{5d}, G_{5ss}^{6s}$  приводят к

значениям:  $G_{5ss}^{5d} \approx G_{5ss}^{6s} \approx 0.003$ , как минимум на порядок меньше остальных амплитуд перехода, и для амплитуд были получены следующие значения:

$$G_{5ss}^{5d} = G_{5ss}^{6s} = 0, \quad G_{5s\sigma}^{5d} = -0.0638, \quad G_{5s\sigma}^{6s} = -0.0581.$$

В полуэмпирических расчетах практически всегда включают бр-оболочку. Однако, для включения этих орбиталей в схему теории возмущений, возможно недостаточно приближений, которые используются выше для вычисления амплитуд перехода. Перекрывание орбиталей бр-оболочки с орбиталями лиганда достаточно большое, поэтому необходимо оценить слагаемые, отброшенные при выводе выражений для амплитуд перехода. Для оценки порядка величины и знака вкладов от бр-оболочки с базисом настоящей работы и в обозначениях для спиновых плотностей, принято:  $q_{6pi} = -p_{6pi} = \gamma_{6pi} = s_i$ , т.е. значения равные интегралам перекрывания, взятые с соответствующим знаком. Проводя вычисления, аналогичные вычислениям для амплитуд  $G_{5si}^{5d}$ , для амплитуды перехода  $G_{5pi}^{6p}$  получим:

$$G_{5ps}^{6p} \approx 0, \quad G_{5p\sigma}^{6p} \approx 0.06623, \quad G_{5p\pi}^{6p} \approx -0.026487.$$

В **разделе 6.4** вычислены параметры ковалентности для примесных центров  $\text{Yb}^{3+}:\text{CsCaF}_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$ . В случае неизовалентного замещения, т.е. для примесных центров  $\text{Yb}^{3+}:\text{CsCaF}_3$ , для параметров ковалентности валентной оболочки получены следующие значения:

$$\bar{\gamma}_{4fs} = -0.0134, \quad \bar{\gamma}_{4f\sigma} = -0.0653, \quad \bar{\gamma}_{4f\pi} = 0.0298.$$

Для примесного центра  $\text{Yb}^{3+}:\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$ , т.е. изовалентного замещения, зарядовые дефекты  $m_e, m_b$  в основной конфигурации равны нулю, в отличие от  $\text{Yb}^{3+}:\text{CsCaF}_3$ . В то же время в возбужденной конфигурации возникает взаимодействие электрон-дырка [23]. Там же отмечается, что оно заметно зависит от реального распределения электронной плотности. Приведем для сравнения несколько матричных элементов от этих взаимодействий:

$$\langle 2s | 1/|\mathbf{r} - \mathbf{R}_e| | 2s \rangle = 0.24051, \quad \sum_k c_k^2 \langle \xi_k, 2s | g | \xi_k, 2s \rangle = 0.24053,$$

$$\langle 4f0|1/|\mathbf{r}-\mathbf{R}_e||2s\rangle = -0.00372, \quad \sum_k c_k^2 \langle \xi_k, 4f0|g|\xi_k, 2s\rangle = -0.00373,$$

где  $|\Gamma_6\rangle = \sum c_k |\xi_k\rangle$  нижний крамерсов дублет. Для остальных матричных элементов выполняются аналогичные соотношения. Видно, что замена левого столбца на правый, при переходе от  $\text{Yb}^{3+}:\text{CsCaF}_3$  к  $\text{Yb}^{3+}:\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$ , практически не изменяет значение амплитуд перехода. Незначительное изменение происходит так же из-за сумм матричных элементов оператора  $H_{LR}$ . Таким образом, показано, что параметры ковалентности в рамках сделанных приближений, могут быть взятыми одинаковыми для  $\text{Yb}^{3+}:\text{CsCaF}_3$  и  $\text{Yb}^{3+}:\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$ . Для остальных параметров ковалентности получены следующие значения:

$$\bar{\gamma}_{5ds} = 0.152, \quad \bar{\gamma}_{5d\sigma} = 0.167, \quad \bar{\gamma}_{5d\pi} = -0.0906, \quad \bar{\gamma}_{6ss} = 0.290, \quad \bar{\gamma}_{6s\sigma} = 0.165.$$

Полученные оценки позволяют объяснить основную причину близости экспериментальных значений компонент тензора ЛСТВ, хотя ионы внедряются в разные кристаллы и в одном случае замещение неизоэлектронно, а в другом изоэлектронно.

В *разделе 6.5*, используя формализм спинного гамильтониана, проведено сравнение с экспериментом для примесных центров  $\text{Yb}^{3+}:\text{CsCaF}_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$ . В случае кубических примесных центров, в которых примесным ионом является ион  $\text{Yb}^{3+}$ , гамильтониан лигандного сверхтонкого взаимодействия запишется следующим образом:

$$H_{LS} = T_{\parallel} \tilde{S}_z I_z + T_{\perp} (\tilde{S}_x I_x + \tilde{S}_y I_y). \quad (37)$$

Переход от операторов  $V_i$ , в представлении вторичного квантования к спинному гамильтониану, проводится стандартным образом [8,20].

Волновая функция дублета  $|\Gamma_6\rangle$  имеет следующий вид:

$$|\Gamma_6, \tilde{f}\rangle = \left(\frac{1}{3}\right)^{1/2} |4f0, +\rangle + \frac{1}{2} |4f1, -\rangle + \left(\frac{5}{12}\right)^{1/2} |4f-3, -\rangle. \quad (38)$$

Приведем выражения для вкладов в компоненты тензора ЛСТВ от некоторых процессов. Вклад от эффектов неортогональности и ковалентности 4f-оболочки будет определяться формулами [A11]:

$$T_{\parallel}^{(1)} = \frac{1}{3} f_{4fs}^{(1)} a_s + \left( \frac{2}{3} f_{4f\sigma}^{(1)} + \frac{3}{2} f_{4f\pi}^{(1)} - \sqrt{\frac{3}{2}} f_{4f\sigma\pi}^{(1)} \right) a_p,$$

$$T_{\perp}^{(1)} = -\frac{1}{3} f_{4fs}^{(1)} a_s + \left( \frac{1}{3} f_{4f\sigma}^{(1)} + \frac{3}{4} f_{4f\pi}^{(1)} - \frac{13}{6} \sqrt{\frac{3}{2}} f_{4f\sigma\pi}^{(1)} \right) a_p.$$

Вклад от оператора  $V_2$ , учитывающий процессы виртуального возбуждения электронов из 4f-оболочки в вышележащие оболочки электронно-дырочным взаимодействием, будет определяться формулами [A11]:

$$T_{\parallel}^{(2)} = \frac{2}{3} f_{ds}^{(2)} a_s + \left( \frac{4}{3} f_{d\sigma}^{(2)} + 3 f_{d\pi}^{(2)} \right) a_p - \sqrt{\frac{3}{2}} f_{d\sigma\pi}^{(2)} a_p,$$

$$T_{\perp}^{(2)} = -\frac{2}{3} f_{ds}^{(2)} a_s + \left( \frac{2}{3} f_{d\sigma}^{(2)} + \frac{3}{2} f_{d\pi}^{(2)} \right) a_p - \frac{13}{6} \sqrt{\frac{3}{2}} f_{4f\sigma\pi}^{(2)} a_p.$$

В экспериментальных работах обычно приводится изотропная часть тензора ЛСТВ  $A_s = (T_{\parallel} + 2T_{\perp})/3$  и анизотропная часть  $A_p = (T_{\parallel} - T_{\perp})/3$ . В табл.4 даны вклады от всех рассмотренных процессов, а также экспериментальные данные.

Таблица 4

Теоретические величины ЛСТВ параметров  $A_s$  и  $A_p$  (в МГц) первой координационной сферы F для  $\text{Yb}^{3+}$  в  $\text{CsCaF}_3$  и  $\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$ .  
Экспериментальные данные взяты из работы [A11]

Кристалл		$A_d$	$V_1$	$V_2$	$V_3$	$V_4$	$V_5$	Сумма	Экспер.
$\text{CsCaF}_3$	$A_s$	0	9.88	4.34	0.68	0	5.18	20.08	20.577
$\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$						0.9		20.98	22.111
$\text{CsCaF}_3$	$A_p$	- 9.0	2.89	1.38	- 0.95	0	0.62	- 5.06	- 5.963
$\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$						- 0.8		- 5.86	- 6.208

В *разделе 6.5* для кристалла  $\text{LaMnO}_3$  вычислена изотропная компонента тензора ЛСТВ иона  $^{17}\text{O}$  для комнатной температуры. Проведено сравнение с экспериментально наблюдаемыми сдвигами линии ЯМР. Получено достаточно хорошее согласие с экспериментом [A15,A17]. Таким образом, по данным ЯМР была определена картина кооперативного упрядочения в этом соединении.

**В заключении** кратко сформулированы основные результаты диссертационной работы.

1. В представлении вторичного квантования получены выражения для одночастичного и двухчастичного операторов в базисе произведения волновых функций взаимодействующих ионов, позволяющие проводить расчет матричных элементов с произвольной точностью по интегралам перекрывания.

2. Доказано, что в развитом формализме катастрофа неортогональности не возникает. Ряды по интегралам перекрывания являются конечными.

3. Дано обобщение выражения для амплитуд вероятности перехода электрона металл-лиганд (аналога параметра ковалентности в методе молекулярных орбиталей), позволяющего рассчитать их значения, не предполагая малости соответствующих интегралов перекрывания.

4. Развита теория взаимодействия спиновых и орбитальных моментов парамагнитных ионов с ядрами соседних диамагнитных ионов. Выявлены наиболее важные виртуальные процессы переноса заряда от диамагнитных ионов в состояния оболочек редкоземельных ионов. Отмечена важная роль поляризации внешних заполненных 5s- и 5p-оболочек. Предложен механизм создания дополнительного поля на ядрах лигандов, связанный с действием электрического поля виртуально возбужденного дырочного состояния на лиганде.

5. Проведено детальное сопоставление с экспериментом на ряде соединений и продемонстрировано, что развитая теория и предложенные механизмы перенесенных магнитных полей на ядра диамагнитных ионов

позволяют объяснить основные особенности формирования локальных полей на ядрах фтора в примесных центрах:  $\text{Yb}^{3+}$  в  $\text{CsCaF}_3$  и  $\text{Yb}^{3+}$  в  $\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$ .

6. Рассчитаны величины локальных магнитных полей на ядрах  $^{17}\text{O}$  в  $\text{LaMnO}_3$ , при различном упорядочении орбиталей ионов  $\text{Mn}^{3+}$ . Путем сопоставления с экспериментальными данными установлен вид волновой функции ионов Mn и тем самым определена картина кооперативного упорядочения в этом соединении.

### Список публикаций по теме диссертации

[A1] Anikeenok, O.A. ENDOR and transferred spin densities of the  $4f^{11}$  ions in fluorides / O.A.Anikeenok, M.V.Eremin, M.L. Falin, A.L. et al. // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1984. – 17. – N.15. – P.2813-2823.

[A2] Еремин, М.В. Косвенное взаимодействие 4f-электронов с лигандами через заполненные 5p-оболочки./М.В.Еремин, А.А. Каминский, О.А. Аникеенок//ФТТ. – 1985. – Т.27. – №2. – С.455-458.

[A3] Аникеенок, О.А. Операторная техника в теории взаимодействия редкоземельных ионов с ядрами лигандов / О.А.Аникеенок, М.В.Еремин, О.Г.Хуцишвили // ФТТ. – 1986. – Т.28. – №6. – С.1690-1697.

[A4] Аникеенок, О.А. ДЭЯР и спиновые плотности на лигандах  $4f^9$ -ионов во фторидах /О.А.Аникеенок, И.Р.Ибрагимов, В.А.Уланов, М.Л.Фалин // ФТТ. – 1986. – Т.28. – №3. – С.821-826.

[A5] Anikeenok, O.A. Delocalization of  $\text{Cu}^{2+}$  unpaired electron on the next nearest ligands in  $\text{LaSrGa}_{0.995}\text{Cu}_{0.005}\text{O}_4$  single crystal / O.A.Anikeenok, M.A.Augustyniak-Jablokow, T.A.Ivanova, P.Reiche, R.Uecker, Yu.V.Yablokov // Phys. stat. sol. (b). – 2001. – V.226/ – №1. – R1-R3.

[A6] Anikeenok, O.A. Supertransferred hyperfine interactions in  $\text{LaSrGa}_{0.995}\text{Cu}_{0.005}\text{O}_4$  / O.A.Anikeenok, M.A.Augustyniak-Jablokow, T.A.Ivanova, P.Reiche, R.Uecker, Yu.V.Yablokov // Physica B. – 2003 – V.325. – P.246-255.



[A7] Уланов, В.А. Электронная структура нецентрального комплекса двухвалентной меди в кристалле  $\text{SrF}_2$  по данным ЭПР и ДЭЯР / В.А.Уланов, О.А.Аникеенок, М.М.Зарипов, И.И.Фазлижанов // ФТТ. – 2003. – Т.45. – №10. – С.1814-1817.

[A8] Аникеенок, О.А. Вычисление из первых принципов сверхтонких полей на лигандах во фторидах / О.А.Аникеенок // ФТТ. – 2003. – Т.45. – №5. – С.812-816.

[A9] Аникеенок, О.А. Кристаллическое поле на примесных центрах в ионных кристаллах / О.А.Аникеенок // ФТТ. – 2005. – Т.47. – №6. – С.1065-1070.

[A10] Аникеенок, О.А. Вычисление из первых принципов амплитуд перехода электрона с лиганда в 5d-оболочку  $\text{Yb}^{3+}:\text{KZnF}_3$  / О.А.Аникеенок // ФТТ. – 2006 – Т.48. – №10. – С.1771-1776.

[A11] Falin, M.L. Transferred hyperfine interactions for  $\text{Yb}^{3+}$  ions in  $\text{CsCaF}_3$  and  $\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$  single crystals: Experimental and *ab initio* study / M.L.Falin, O.A.Anikeenok, V.A.Latypov, N.M.Khaidukov, F.Callens, H.Vrielinck, A.Hoefstaetter // Phys. Rev. B. – 2009. – V.80. – №17. – P.174110 (1-11).

[A12] Аникеенок, О.А. Лигандное сверхтонкое взаимодействие  $\text{Yb}^{3+}$  в кристаллах  $\text{CsCaF}_2$  и  $\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$  / О.А.Аникеенок // ФТТ. – 2011. – Т.53, – №11. – С.2209-2215.

[A13] Anikeenok, O.A. Approach to calculation of long-range Coulomb interactionmatrix elements in ion crystals / O.A.Anikeenok // Magn. Resonance in Solids.EJ. – 2011. – V.13. – №2. – P.27-35.

[A14] Аникеенок, О.А. Дальнодействующее кулоновское взаимодействие в ионных кристаллах / О.А. Аникеенок // ФТТ. – 2012. – Т.54. – №9. – С.1733-1738.

[A15] Trokiner, A. S. Melting of the orbital order in  $\text{LaMnO}_3$  probed by NMR / A.Trokiner, S.Verkhovskii, A.Gerashenko, Z.Volkova, O.Anikeenok, K. Mikhalev, M. Eremin, L. Pinsard-Gaudard. // Phys. Rev. B. – 2013. – V.87. – №12. – P.125142(1-6).

[A16] Аникеенок, О.А. Дальнодействующее кулоновское взаимодействие электронов 4f-орбиталей в примесных центрах  $\text{Yb}^{3+}:\text{KZnF}_3$ ,  $\text{CsCaF}_3$  и  $\text{Sm}^{3+}:\text{CaF}_2$  / О.А. Аникеенок // ФТТ. – 2013. – Т.55. – №11. – С.2190-2195.

[A17] Anikeenok, O.A. Transferred hyperfine interactions for  $O^{17}$ : $LaMnO_3$  / O.A.Anikeenok // Magn. Resonance in Solids. EJ. – 2014. – V.16. – №1. – P.14101(1-7).

### Список цитированной литературы

[1] Фок, В.А. Приближенный способ решения квантовой задачи многих тел / В.А.Фок // УФН. – 1967. – Т.93. – №.10. – С.342-361.

[2] Froese, Ch. The orthogonality assumption in the Hartree-Fock approximation / Ch.Froese // Canad. J. Phys. – 1967. – V.45, no.1, P.7-12.

[3] Wilson, R.G. The third order Hartree-Fock energy for the  $1s2s$  states of helium like ions / R.G.Wilson, I.Elizeer // J. Phys. B. – 1971. – V.4. – N10. – P.1255-1256.

[4] Moshinsky, M. Group theory and second quantization for nonorthogonal orbitals / M.Moshinsky, T.H.Seligman // Annals of Phys. – 1971. – V.66. – N.1. – P.311-334.

[5] Artacho, E. Nonorthogonal basis sets in quantum mechanics: representation and second quantization / E.Artacho, L.M.Bosch // Phys. Rev. – 1991. – V.43. – N.11. – P.5770-5777.

[6] Еремин, М. В. Техника вторичного квантования в обобщенном методе Гайтлера-Лондона / М. В. Еремин, А. М. Леушин // ФТТ. – 1974. – Т.16. №7. – С. 1917-1923

[7] Eremin, M.V. The Superposition Model in Crystal Field Theory/ M.V. Eremin, A.A. Kornienko //phys stat sol (b) . – 1977. – V. 79. –N.2. – P.775-785.

[8] Anikeenok, O.A. ENDOR and transferred spin densities of the  $4f^{13}$  ions in fluorides / O.A.Anikeenok, M.V.Eremin, M.L.Falin, V.P.Meiklyar // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1982. – V.15. – N.7. – P.1557-1567.

[9] Eremin, M.V. Charge transfer process contribution to the zero-field splitting of the S-state transition ions / M.V.Eremin, I.I.Antonova // J. Phys.: Condens. Matter . – 1998. – V.10. – N.25. – P.5567-5575.

[10] Аникеенок, О.А. Теория электронно-ядерных взаимодействий парамагнитных ионов с лигандами при отсутствии  $\sigma$ - или  $\pi$ -связей / О.А.Аникеенок, М.В.Еремин // ФТТ. – 1981. – Т.23. – №3. – С.706-713.

[11] Anikeenok, O.A. The peculiarities of the transferred hyperfine interaction in  $\text{CaF}_2:\text{Ti}^{2+}$ ,  $\text{V}^{2+}$  and  $\text{SrF}_2:\text{Ti}^{2+}$  / O.A.Anikeenok, M.V.Eremin, M.L.Falin, V.P.Meiklyar // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1982. – V.15. – N.5. – L105-L107.

[12] Baker, J.M. Fluorine electron nuclear double resonance of divalent thulium in calcium fluoride / J.M. Baker, J.P.Hurrell // Proc. Phys. Soc. – 1963. – V. 82. – N.3. – P. 742-756.

[13] Шилов, Г.Е. Конечномерные линейные пространства / Г.Е.Шилов. – М.: Наука, 1969. – 432 с.

[14] Lowdin, P.-O. On the nonorthogonality problem / P.-O.Lowdin // Adv. Quantum. Chemistry. – 1970. – V.5. – N.1. – P.185-199.

[15] Judd, B.R. Second Quantization and Atomic Spectroscopy. – Baltimore: The Johns Hopkins Press, 1967. – 210 p.

[16] Бир, Г.Л. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках / Г.Л. Бир, Г.Е. Пикус. – М.: Наука, 1972. – 584 с.

[17] Watson, R.E. Hyperfine Interactions / R.E.Watson, A.J.Freeman. – New York, 1967. – P.53.

[18] Moser, C.M. Hyperfine Interactions / C.M.Moser. – New York, 1967. – P.95.

[19] Falin, M.L. ENDOR and Transferred Hyperfine Interaction of Impurity Rare-Earth Ions with Nearest Diamagnetic Ions in Crystals / M.L.Falin, M.V.Eremin, H.Bill, D.Lovy // Appl. Magn. Reson. – 1995. – V.9. – N.3. – P.329-354.

[20] Абрагам, А. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов / А.Абрагам, Б.Блини. – М.: Мир, 1973. – Т.1. – 651 с.; Т. 2. – 349 с.

[21] Taketa, H. Gaussian-expansion methods for molecular integrals / H.Taketa, S.Huzinaga, K.Ohata / J. Phys. Soc. Japan. – 1966. – V.21. – N.11. – P.2313 – 2324.

[22] Ewald, P.P. Die berechnung optischer und elektrostatischer gitterpotentiale / P.P. Ewald // Ann. der Physik – 1921. – V.64. – N.3. – P.253-287.

[23] Маделунг, О. Теория твердого тела / О.Маделунг. – М.: Наука, 1980. – 416 с.